



⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 101 13 227 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 09 D 5/02**  
C 09 D 123/00  
C 09 D 129/00

⑲ Aktenzeichen: 101 13 227.1  
⑳ Anmeldetag: 19. 3. 2001  
㉔ Offenlegungstag: 26. 9. 2002

DE 101 13 227 A 1

⑦ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦a Vertreter:  
Kinzebach und Kollegen, 81679 München

⑦b Erfinder:  
Röckel, Harald, Dr., 67435 Neustadt, DE; Zhao,  
Cheng-Le, Dr., 68723 Schwetzingen, DE; Laubender,  
Matthias, Dr., 67105 Schifferstadt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤a Wässrige Beschichtungsmasse

⑤b Die vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige Beschichtungsmasse, mindestens ein in der wässrigen Phase dispergiertes Polymer aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer und mindestens ein Alkohollalkoxylat, dessen Alkoxylatkette aus 5 bis 100 Alkylendioxid-Einheiten aufgebaut ist.

DE 101 13 227 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige Beschichtungsmasse, insbesondere für Latexanstriche, die Beschichtungen mit verbesserter Scheuerfestigkeit und verbessertem Glanz ergibt.

5 [0002] Heutzutage müssen neue Produkte für Anstriche sowohl bestimmte Qualitätsanforderungen als auch die immer strenger werdenden Anforderungen an die Umweltverträglichkeit und die gesetzlichen Vorschriften erfüllen. Viele Anstrichmittel enthalten Alkylphenoethoxylate (APEO) als grenzflächenaktive Mittel, die eine Reihe von Vorteilen aufweisen. Sie sind jedoch in letzter Zeit aufgrund ihrer Umwelteigenschaften in Kritik geraten. Wirksame alternative, grenzflächenaktive Mittel, welche vergleichbare grenzflächenaktive Eigenschaften aufweisen und zumindest keine Verschlechterung der

10 Qualität einer Beschichtung zur Folge haben, sind bisher noch nicht bekannt geworden.  
[0003] Bei einem pigmentierten Anstrich ist die Filmqualität abhängig von der Fähigkeit der Polymerlatexteilchen zur Verbindung der nicht-filmbildenden Bestandteile der Formulierung, beispielsweise der Pigmente und Streckmittel, zu einer kohärenten Masse, welche die für die bezweckte Anwendung geeigneten mechanischen, optischen und chemischen Eigenschaften aufweist. Die Menge an Pigment in einer Formulierung, welche durch die Pigmentvolumenkonzentration (PVC: definiert als Verhältnis des Pigmentvolumens zum Gesamtvolumen des Pigments und des Polymerbinders) gekennzeichnet wird, variiert von etwa 5 bis 25% bei einem Hochglanzlack und beträgt bis zu 85% bei einem Mattinnenanstrich.

[0004] Die Integrität des Anstrichfilms oder die Bindekapazität des Polymerlatex' wird üblicherweise durch die Bestimmung der Scheuerfestigkeit beurteilt. Das Pigmentbindevermögen eines Binders ist besonders für stark pigmentierte, matte Innen- und Außenanstriche wichtig. Ein Anstrichbinder, der eine bessere Scheuerfestigkeit bietet, ermöglicht beispielsweise Formulierungen mit einem breiteren PVC-Wertebereich und besserer Waschbarkeit zur Entfernung von Flecken.

[0005] Anstriche werden üblicherweise entsprechend ihres Lichtreflexionsvermögens in drei Kategorien eingeteilt: 1. Mattanstriche mit einem Spiegelglanz von weniger als etwa 15% Reflexion, 2. Halbglanzanstriche mit einem Spiegelglanz von etwa 35 bis 50% Reflexion und 3. Hochglanzanstriche mit einem Spiegelglanz von höher als etwa 70% Reflexion, bezogen auf Licht mit einem Einfallswinkel von 60°. Anstriche auf Ölbasis können ohne weiteres so formuliert werden, dass sie unter diese drei Anstrichkategorien fallen. Dagegen ist es schwierig, Latexanstriche mit hohem Spiegelglanz zu formulieren. Die weniger umweltfreundlichen Anstriche auf Ölbasis mit hohem Gehalt an flüchtigen, organischen Verbindungen (VOC) können daher nur beschränkt durch Latexanstriche auf Wasserbasis ersetzt werden.

30 [0006] Im Stand der Technik wurden zahlreiche Versuche unternommen, um die Eigenschaften von Beschichtungsmassen bzw. der daraus erhaltenen Beschichtungen zu verbessern. So offenbart die US 5,182,327 die Verwendung von Polymeren mit niedrigem Molekulargewicht und einem Gehalt von 3 bis 20 Gew.-% einer olefinischen Carbonsäure zur Herstellung von Hochglanzanstrichen. Das niedrige Molekulargewicht ist zwar zur Erzielung von Hochglanz vorteilhaft; jedoch ist die Blockfestigkeit des Anstriches beeinträchtigt. Darüber hinaus hat das Vorhandensein der hydrophilen Säuremonomeren in hoher Konzentration, was für die Egalisierung und den Verlauf des Anstrichs vorteilhaft ist, zur Folge, dass die Anstriche wasserempfindlicher werden.

[0007] In der EP-A-429 207 wird eine Dispersion eines Copolymers mit Kern-Schale-Struktur beschrieben, deren Teilchen eine geringe Größe (zwischen 20 bis 70 nm) und einen harten Kern (mit höherer Tg) und eine weiche Schale (mit niedrigerer Tg) haben. Diese Dispersion eignet sich als Binder für Anstriche mit verbessertem Glanz, verbessertem Aussehen und verbesserter Blockfestigkeit. Dispersionen mit Partikeln geringer Größe sind jedoch schwierig herzustellen, da einerseits die große Oberfläche der Partikel zu Stabilitätsproblemen führt und andererseits die Viskosität hoch ist.

[0008] In US 4,110,285 und US 4,101,490 wird die Herstellung von stabilen Emulsionen eines Additionspolymers beschrieben, wobei in der Polymerisation ein Emulsionsstabilisator verwendet wird, bei dem es sich um ein Gemisch aus Phosphatester handelt, das zumindest Verbindungen der Formeln  $(RO)_2PO(OH)$  und  $(RO)PO(OH)_2$  enthält. Die OR-Gruppe kann von einem ungesättigten, polymerisierbaren Alkohol stammen. Durch die Verwendung derartiger Polymeremulsionen in Anstrichen und Lacken lässt sich eine verbesserte Scheuerfestigkeit erzielen.

[0009] In der GB 1 189 560 wird ein Verfahren zur Herstellung von Latexanstrichen offenbart, bei dem der Hauptteil des zu verwendenden Pigments in einer wässrigen Suspension dispergiert wird, die eine Organophosphorverbindung, z. B. Tris(2-hexoxyethyl)phosphat, enthält, bevor das dispergierte Pigment mit dem Latexbinder vermischt wird. Es wurde gezeigt, dass ein derartiges Formulierungsverfahren zu einem Anstrich mit verbesserter Scheuerfestigkeit führt.

50 [0010] Die US 4,477,623 beschreibt wässrige Polymerdispersionen, die hergestellt werden durch Polymerisation ungesättigter Monomere in Wasser in Anwesenheit einer Verbindung, welche eine Polyoxyethylenkette mit 60 bis 400 Ethylenoxid-Einheiten enthält. Bei dieser Verbindung kann es sich um Ethylenglykole, nicht-ionische oder anionische, nicht-copolymerisierbare oder nicht-ionische oder anionische, copolymerisierbare Verbindungen handeln. Die Dispersionen ergeben Beschichtungen mit hohem Glanz, guter Haftung und guter Wasser- und Alkalibeständigkeit.

55 [0011] Trotz allem besteht nach wie vor ein Bedarf an Beschichtungsmassen, die hinsichtlich Umweltverträglichkeit und Anwendungseigenschaften verbessert sind.

[0012] Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Beschichtungsmassen bereit zu stellen, die keine APEO's enthalten und hohes Pigmentbindevermögen aufweisen und die Beschichtungen mit hohem Glanz und hoher Scheuerfestigkeit ergeben.

60 [0013] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe gelöst wird durch die Verwendung von Alkoholalkoxydaten mit 5 bis 100 Alkylenoxideinheiten.

[0014] Die vorliegende Erfindung betrifft daher eine wässrige, Alkylphenoethoxylat-freie Beschichtungsmasse, die mindestens ein in der wässrigen Phase dispergiertes Polymer aus ethylenisch ungesättigten Verbindungen und mindestens ein Alkoxyat eines geradkettigen oder verzweigten, aliphatischen Alkohols mit 5 bis 100 Alkylenoxid-Einheiten umfasst.

65 [0015] Bei den Alkoholalkoxydaten handelt es sich vorzugsweise um Ethoxylate, Propoxylate oder Butoxylate oder Kombinationen davon, wie Ethoxylate/Propoxylate. Besonders bevorzugt sind jedoch die Ethoxylate.

- [0016] Die Zahl der Alkylenoxidentheiten beträgt vorzugsweise weniger als 60 und liegt insbesondere im Bereich von 10 bis 55 und besonders bevorzugt 30 bis 50, insbesondere 35 bis 55 oder 40 bis 55 Alkylenoxid-Einheiten.
- [0017] Die zugrunde liegenden Alkohole können geradkettig oder verzweigt sein. Bevorzugte Alkohole sind C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Alkohole, insbesondere C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Fettalkohole, beispielsweise Octanol, Decanol, Dodecanol, Tetradecanol, Hexadecanol und Octadecanol sowie Gemische von zwei oder mehreren davon, wie insbesondere der C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-(Fett)alkohol.
- [0018] Die Alkoholalkoxylylate sind im Handel erhältlich oder nach dem Fachmann bekannten Verfahren durch Umsetzung der Alkohole mit dem entsprechenden Alkylenoxid herstellbar, siehe beispielsweise "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5. Ausgabe 1987, Vol. A 10, 286. Besonders bevorzugte Fettalkoholethoxylylate sind die unter dem Handelsnamen Lutensol von der BASF AG, Ludwigshafen vertriebenen, linearen Fettalkoholethoxylylate Lutensol AT 25 (25 Ethylenoxid-Einheiten), Lutensol AT 50 (50 Ethylenoxid-Einheiten) und Lutensol AT 80 (80 Ethylenoxid-Einheiten). Bei dem zugrunde liegenden Fettalkohol handelt es sich um einen C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohol.
- [0019] Das in der Beschichtungsmasse enthaltene Polymer ist aus ethylenisch ungesättigten Verbindungen aufgebaut und kann nach allen herkömmlichen Polymerisationstechniken, wie Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation, Massepolymerisation oder Lösungspolymerisation, hergestellt werden. Vorzugsweise wird es durch Emulsionspolymerisation hergestellt und als Dispersion eingesetzt. Das Polymer hat im allgemeinen eine Glasübergangstemperatur im Bereich von -55°C bis 80°C, vorzugsweise -20°C bis 50 °C, ermittelt nach dem DSC-Verfahren (differential scanning calorimetry, 20°C/min. Midpoint; vgl. ASTM D 3418-82). In guter Näherung lässt sich die Glasübergangstemperatur anhand der sogenannten Fox-Gleichung bestimmen, siehe T. G. Fox, "Bull. Am. Phys. Soc." (Ser. II) 1, 123(1956) und "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5. Aufl., Vol. 21, 169, Verlag Chemie, Weinheim (1980).
- [0020] Das dispergierte Polymer ist aufgebaut aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer M. Geeignete Monomere sind vorzugsweise ausgewählt unter vinylaromatischen Monomeren, wie Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, o-Chlorstyrol oder Vinyltoluole, den Vinylestern von aliphatischen C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Monocarbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylvalerat, Vinylhexanoat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyldecanoat, Vinylpivalat, Vinylaurat, Vinylstearat sowie im Handel befindliche Monomere VEOVA® 5-11 (VEOVA® X ist ein Handelsname der Fa. Shell und steht für Vinylester von  $\alpha$ -verzweigten, aliphatischen Carbonsäuren mit X C-Atomen, die auch als Versatic®-X-Säuren bezeichnet werden) sowie den Estern ethylenisch ungesättigter C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Mono- oder Dicarbonsäuren mit C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>- und insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanolen oder C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkanolen. Geeignete C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkanole sind beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, n-Hexanol, 2-Ethylhexanol, Laurylalkohol und Stearylalkohol. Geeignete Cycloalkanole sind beispielsweise Cyclopentanol oder Cyclohexanol. Geeignet sind insbesondere Ester der Acrylsäure, der Methacrylsäure, der Crotonsäure, der Maleinsäure, der Itaconsäure, der Citraconsäure oder der Fumarsäure. Speziell handelt es sich um die Ester der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure, wie (Meth)acrylsäuremethylester, (Meth)acrylsäureethylester, (Meth)acrylsäureisopropylester, (Meth)acrylsäure-n-butylester, (Meth)acrylsäureisobutylester, (Meth)acrylsäure-1-hexylester, (Meth)acrylsäure-tert.-butylester, (Meth)acrylsäure-2-ethylhexylester, sowie ferner um die Ester der Fumarsäure und der Maleinsäure, z. B. Fumarsäuredimethylester, Maleinsäuredimethylester oder Maleinsäuredi-n-butylester. Weiterhin kommen Nitrile  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigter C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Carbonsäuren, wie Acrylnitril oder Methacrylnitril in Betracht. Darüber hinaus können auch C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-konjugierte Diene, wie 1,3-Butadien, Isopren oder Chloropren,  $\alpha$ -Olefine, wie Ethylen, Propen und Isobuten sowie Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid als Comonomere eingesetzt werden.
- [0021] Vorzugsweise umfassen die Monomere M 50 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers, wenigstens eines Monomers, das ausgewählt ist unter den oben genannten, vinylaromatischen Monomeren, den oben genannten Estern ethylenisch ungesättigter C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren mit C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkanolen sowie den Vinylestern aliphatischer C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Monocarbonsäuren. Bevorzugte Ester der ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren sind die Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, insbesondere Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat. Die bevorzugten Monomere machen, bezogen auf die Gesamtmonomermenge, vorzugsweise wenigstens 80 Gew.-% und insbesondere wenigstens 90 Gew.-% aus.
- [0022] Außerdem können die Polymere wenigstens ein Comonomer einpolymerisiert enthalten. Geeignete Comonomere sind insbesondere  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Monocarbonsäuren oder C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure etc. Diese Monomere dienen zur Stabilisierung der Polymerpartikel und sind im Allgemeinen in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers, enthalten.
- [0023] Weitere geeignete Comonomere sind solche, die Harnstoffgruppen aufweisen, beispielsweise N-Vinyl- und N-Allylharnstoff und Derivate des Imidazolidin-2-ons, z. B. N-Vinyl- und N-Allylimidazolidin-2-on, N-Vinyl-2-ethoxyethylimidazolidin-2-on, N-(2-(Meth)acrylamidoethyl)imidazolidin-2-on, N-(2-(Meth)acryloxyethyl)imidazolidin-2-on, N-[2-(Meth)acryloxyacetamidoethyl]imidazolidin-2-on etc. Diese Monomere werden im Allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymeren P, verwendet. Sie verbessern die Nasshaftung der aus den erfindungsgemäßen Zubereitungen erhältlichen Beschichtungen, d. h. die Haftung der Beschichtung in feuchtem oder gequollenem Zustand.
- [0024] Ferner kann das Polymer P auch neutrale oder nichtionische Monomere einpolymerisiert enthalten, deren Homopolymerisate eine erhöhte Wasserlöslichkeit oder Wasserquellbarkeit aufweisen. Diese Monomere werden vorzugsweise in Mengen von weniger als 5 Gew.-% und vorzugsweise weniger als 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers P, mit einpolymerisiert. Derartige Monomere verbessern die Stabilität der Polymerisatdispersionen. Typische Monomere sind die Amide, die N-Alkylolamide oder die Hydroxyalkylester der genannten Carbonsäuren, wie Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, 2-Hydroxyethylacrylamid, 2-Hydroxyethylmethacrylamid, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat und Hydroxypropylmethacrylat.
- [0025] Weiterhin können bifunktionelle Monomere bei der Herstellung der Polymere P eingesetzt werden. Diese werden, sofern erwünscht, in untergeordneter Menge, in der Regel 0,1 bis 5 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als

1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomermenge, mit einpolymerisiert. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Monomere, die zwei nicht-konjugierte, ethylenisch ungesättigte Bindungen aufweisen, z. B. die Diester zweiwertiger Alkohole mit  $\alpha,\beta$ -monoethylenischen, ungesättigten  $C_3$ - $C_6$ -Carbonsäuren, z. B. Glykolbisacrylat oder Ester von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren mit Alkenolen, z. B. Bicyclodeceny(meth)acrylat.

5 [0026] Besonders bevorzugt sind die Polymere aufgebaut aus:

- i) 80 bis 96 Gew.-% eines Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einem  $C_1$ - $C_8$ -Alkanol und/oder einer vinylaromatischen Verbindung,
- ii) 0,1 bis 10 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten  $C_3$ - $C_6$ -Monocarbonsäure, insbesondere Acrylsäure oder Methacrylsäure, und
- iii) 0,1 bis 10 Gew.-% eines Harnstoffgruppen aufweisenden, die Nasshaftung verbessernden Monomers, insbesondere Ureidomethacrylat.

15 [0027] Die Komponente i) kann bis zu 70 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponente i), eines vinylaromatischen Monomers, wie Styrol, enthalten.

[0028] Die Herstellung der Polymere erfolgt vorzugsweise durch radikalische Polymerisation in üblicher Weise. Die Polymerisation erfolgt in Anwesenheit eines Initiators, insbesondere einer Perverbindung, wie t-Butylhydroperoxid, Natriumpersulfat, Wasserstoffperoxid etc. oder einer Azoverbindung, wie Azobisisobutyronitril. Die Menge an Initiatoren liegt im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomeren.

20 [0029] Weiter erfolgt die Polymerisation in Anwesenheit von grenzflächenaktiven Substanzen, bei denen es sich üblicherweise um Schutzkolloide und Emulgatoren handelt. Sie werden üblicherweise in Mengen von bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere, eingesetzt. Geeignete Schutzkolloide und Emulgatoren sind beschrieben in Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Bd. XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, Seiten 411-420 und 192-208. Bevorzugte Emulgatoren sind anionische Emulgatoren, wie Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten ( $C_8$ - $C_{12}$ -Alkylrest) und/oder von Alkylsulfonsäuren etc.

30 [0030] Die Emulsionspolymerisation kann sowohl kontinuierlich als auch nach der Batchfahrweise, vorzugsweise nach einem halbkontinuierlichen Verfahren, erfolgen. Bei halbkontinuierlichen Verfahren wird die Hauptmenge, d. h. wenigstens 70%, vorzugsweise wenigstens 90% der zu polymerisierenden Monomere kontinuierlich, einschließlich Stufen- oder Gradientenfahrweise, dem Polymerisationsansatz zugeführt. Diese Vorgehensweise wird auch als Monomerzulaufverfahren bezeichnet.

35 [0031] Neben der sautfreien Herstellungsweise kann zur Einstellung einer definierten Polymerteilchengröße die Emulsionspolymerisation nach dem Saatlatex-Verfahren oder in Gegenwart von in situ hergestelltem Saatlatex erfolgen. Verfahren hierzu sind bekannt und können dem Stand der Technik entnommen werden (siehe EP-B 40419, EP-A-614 922, EP-A-567 812 und dort zitierte Literatur sowie "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 5, John Wiley & Sons Inc., New York 1966, S. 847).

[0032] Vorzugsweise wird die Polymerisation in Anwesenheit von 0,01 bis 3 Gew.-% und insbesondere 0,02 bis 1,5 Gew.-% eines Saatlatex (Feststoffgehalt des Saatlatex, bezogen auf Gesamtmonomermenge), vorzugsweise mit vorgelegtem Saatlatex (Vorlagensaat), durchgeführt.

40 [0033] Die Herstellung der wässrigen Polymerdispersionen kann auch durch sogenannte Stufenpolymerisation erfolgen. Hierunter versteht man eine Vorgehensweise, bei der man in einer 1. Stufe die Monomere der 1. Stufe auf dem Wege einer radikalischen, wässrigen Emulsionspolymerisation, vorzugsweise in Gegenwart eines Saatlatex, polymerisiert und anschließend in der wässrigen Dispersion des so erhältlichen Polymerisats der 1. Stufe die Monomere der 2. Stufe polymerisiert. Gegebenenfalls können weitere Polymerisationsstufen folgen. Hierbei unterscheiden sich die Monomermischungen der 1. Stufe und der 2. Stufe hinsichtlich der Art der Monomere und/oder in den relativen Mengen der Monomere zueinander. Vorzugsweise ist die Art der zu polymerisierenden Monomere in der 1. und der 2. Stufe gleich. Durch die Stufenpolymerisation erreicht man, dass die Monomere der 2. Stufe (und gegebenenfalls der Folgestufen) auf die Polymerteilchen der 1. Stufe aufpolymerisiert werden.

50 [0034] Polymerisationsdruck und Polymerisationstemperatur sind von untergeordneter Bedeutung. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 120°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 40 bis 95°C und besonders bevorzugt zwischen 50 und 90°C.

55 [0035] Im Anschluss an die eigentliche Polymerisationsreaktion ist es gegebenenfalls erforderlich, die erfindungsgemäßen, wässrigen Polymerisatdispersionen weitgehend von Geruchsträgern, wie Restmonomeren und anderen organischen, flüchtigen Bestandteilen, zu befreien. Dies kann in an sich bekannter Weise physikalisch durch destillative Entfernung (insbesondere über Wasserdampfdestillation) oder durch Abstreifen mit einem inerten Gas erreicht werden. Die Absenkung der Restmonomere kann weiterhin chemisch durch radikalische Nachpolymerisation, insbesondere unter Einwirkung von Redoxinitiatorsystemen, wie sie z. B. in der DE-A 44 35 423 aufgeführt sind, erfolgen.

60 [0036] Vorzugsweise werden die Dispersionen vor ihrem Einsatz in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen, vorzugsweise durch Zugabe einer nichtflüchtigen Base, z. B. Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydroxiden oder flüchtigen oder nichtflüchtigen Aminen, auf einen pH-Wert im Bereich von pH 6 bis pH 10 eingestellt.

[0037] Auf dem Wege der Emulsionspolymerisation sind Dispersionen mit Feststoffgehalten bis zu etwa 80 Gew.-% (Polymergehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion) erhältlich. Aus praktischen Erwägungen werden in der Regel für die erfindungsgemäßen Zubereitungen Polymerisatdispersionen mit Feststoffgehalten im Bereich von 40 bis 70 Gew.-% bevorzugt. Besonders bevorzugt werden Dispersionen mit Polymergehalten von etwa 50 Gew.-%.

65 [0038] Erfindungsgemäß werden die Polymere P in Form ihrer wässrigen Polymerisatdispersionen als Bindemittel in pigmenthaltigen Zubereitungen eingesetzt, die zur Beschichtung von Substraten dienen. Hierunter versteht man beispielsweise Kunststoffdispersionsputze, Fliesenkleber, Anstrichmittel, Dichtmassen oder Versiegelungsmassen, insbesondere für poröse Bauteile.

[0039] Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft Zubereitungen in Form von Dispersionsfarben.

[0040] Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen, vorzugsweise die Dispersionsfarben, enthalten in der Regel 30 bis 75 Gew.-% und vorzugsweise 40 bis 65 Gew.-% nichtflüchtige Bestandteile. Hierunter sind alle Bestandteile der Zubereitung zu verstehen, die nicht Wasser sind, zumindest aber die Gesamtmenge an Bindemittel, Füllstoff, Pigment, schwerflüchtigen Lösungsmitteln (Siedepunkt oberhalb 220°C), z. B. Weichmacher, und polymere Hilfsmittel. Davon entfallen etwa:

- i) 5 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-%, auf feste Bindemittelbestandteile (= Polymer P),
- ii) 5 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-%, auf wenigstens ein anorganisches Pigment,
- iii) 0 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-%, auf anorganische Füllstoffe und
- iv) 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, auf übliche Hilfsmittel.

[0041] Die PVC der Zubereitungen liegt in der Regel oberhalb 10%, z. B. 15 bis 85%. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt sie im Bereich von 15 bis 25%. In einer anderen, bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt die PVC im Bereich von mehr als 40% bis 60 Gew.-%, z. B. bei etwa 45 Gew.-%. In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt die PVC mehr als 60%, vorzugsweise mehr als 70%, und kann bis zu 85% betragen.

[0042] Typische Pigmente für die erfindungsgemäßen Zubereitungen, insbesondere für Dispersionsfarben, sind beispielsweise Titandioxid, vorzugsweise in der Rutiform, Bariumsulfat, Zinkoxid, Zinksulfid, basisches Bleicarbonat, Antimontrioxid, Lithopone (Zinksulfid + Bariumsulfat). Die Zubereitungen können jedoch auch farbige Pigmente, beispielsweise Eisenoxide, Ruß, Graphit, lumineszente Pigmente, Zinkgelb, Zinkgrün, Ultramarin, Manganschwartz, Antimonschwartz, Manganviolett, Pariser Blau oder Schweinfurter Grün enthalten. Neben den anorganischen Pigmenten können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch organische Farbpigmente, z. B. Sepia, Gummigutt, Kasseler Braun, Toluidinrot, Pararot, Hansagelb, Indigo, Azofarbstoffe, anthrachinoide und indigoide Farbstoffe sowie Dioxazin, Chinacridon-, Phthalocyanin-, Isoindolinon- und Metallkomplexpigmente enthalten.

[0043] Geeignete Füllstoffe umfassen grundsätzlich Alumosilicate, wie Feldspäte, Silicate, wie Kaolin, Talkum, Glimmer, Magnesit, Erdalkalicarbonat, wie Calciumcarbonat, beispielsweise in Form von Calcit oder Kreide, Magnesiumcarbonat, Dolomit, Erdalkalisulfate, wie Calciumsulfat, Siliciumdioxid etc. Die Füllstoffe können als Einzelkomponenten eingesetzt werden. In der Praxis haben sich jedoch Füllstoffmischungen besonders bewährt, z. B. Calciumcarbonat/Kaolin, Calciumcarbonat/Talkum. Dispersionsputze können auch gröbere Zuschläge, wie Sände oder Sandsteingranulate, enthalten. In Dispersionsfarben werden naturgemäß feinteilige Füllstoffe bevorzugt.

[0044] Zur Erhöhung der Deckkraft und zur Einsparung von Weißpigmenten werden in den bevorzugten Dispersionsfarben häufig feinteilige Füllstoffe, z. B. feinteiliges Calciumcarbonat oder Mischungen verschiedener Calciumcarbonate mit unterschiedlichen Teilchengrößen eingesetzt. Zur Einstellung der Deckkraft des Farbtons und der Farbtiefe werden vorzugsweise Abmischungen aus Farbpigmenten und Füllstoffen eingesetzt.

[0045] Zu den üblichen Hilfsmitteln iv) zählen Netz- oder Dispergiermittel, wie Natrium, Kalium- oder Ammoniumpolyphosphate, Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Polyacrylsäuren und von Polymaleinsäure, Polyphosphonate, wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsaures Natrium sowie Naphthalinsulfonsäuresalze, insbesondere deren Natriumsalze. Die Dispergiermittel werden in der Regel in einer Menge von 0,1 bis 0,6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersionsfarbe, eingesetzt.

[0046] Ferner umfassen die Hilfsmittel iv) gegebenenfalls auch Verdickungsmittel, beispielsweise Cellulosederivate, wie Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Carboxymethylcellulose, ferner Casein, Gummiarabikum, Tragantgummi, Stärke, Natriumalginat, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Natriumpolyacrylate, wasserlösliche Copolymerisate auf Acryl- und Methacrylsäurebasis, wie Acrylsäure/Acrylamid- und Methacrylsäure/Acrylester-Copolymerisate und sog. Assoziativverdicker, beispielsweise Styrol-Maleinsäureanhydrid-Polymerisate oder vorzugsweise hydrophob modifizierte Polyetherurethane, wie sie beispielsweise von N. Chen et al. in "J. Coatings Technol." Vol. 69, No. 867, 1997, S. 73 und von R. D. Hester et al. "J. Coatings Technology", Vol. 69, No. 864, 1997, 109 beschrieben sind und auf deren Offenbarung hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

[0047] Auch anorganische Verdickungsmittel, z. B. Bentonite oder Hektorit, können verwendet werden. Verdickungsmittel werden im Allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Zubereitung, verwendet. Ferner umfassen die Hilfsmittel iv) in der Regel auch Entschäumer, Konservierungs- oder Hydrophobiermittel, Biozide, Fasern oder weitere Bestandteile.

[0048] Auch können die Beschichtungsmassen zur Einstellung der Filmbildeigenschaften der Bindemittelpolymerisate, sogenannte Filmbildekonsolidierungsmittel (Weichmacher), z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Hexylenglykol, Alkylether und -etherester von Glykolen und Polyglykolen, z. B. Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonoethyletheracetat, Diethylenglykolmonobutylether, Hexylenglykoldiacetat, Propylenglykolmonoethylether, -monophenylether, -monobutylether und -monopropylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmono-n-butylether, Tripropylenglykolmono-n-butylether, und die Acetate der vorgenannten Monoalkylether, z. B. Butoxybutylacetat, ferner Alkylester aliphatischer Mono- und Dicarbonsäuren, z. B. Texanol® der Eastman, oder technische Gemische von Dibutylestern der Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure enthalten. Filmbildehilfsmittel werden üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das in der Zubereitung enthaltene Polymer P, eingesetzt, so dass die Zubereitung eine Mindestfilmbildetemperatur von weniger als 15°C und vorzugsweise im Bereich von 0 bis 10°C aufweist.

[0049] Man unterscheidet zwischen lösungsmittelhaltigen und lösungsmittelfreien Farben. Lösungsmittelhaltige Farben werden vorzugsweise im Außenbereich eingesetzt, wohingegen lösungsmittelfreie Farben bevorzugt im Innenbereich verwendet werden. Typische, lösungsmittelhaltige Farben enthalten als Filmbildehilfsmittel neben den oben genannten Filmbildehilfsmitteln Kohlenwasserstoffe bzw. deren Gemische, mit oder ohne aromatische Bestandteile, z. B.

Testbenzine des Siedebereichs  $T_{\text{Sied}}$  bis  $210^{\circ}\text{C}$ . Die Polymere P weisen in lösungsmittelhaltigen Zubereitungen häufig eine Glasübergangstemperatur  $T_{\text{G}}$  größer gleich  $5^{\circ}\text{C}$  und vorzugsweise kleiner gleich  $30^{\circ}\text{C}$  auf. In Lösungsmittelfreien Farben ist die Glasübergangstemperatur vorzugsweise kleiner gleich  $10^{\circ}\text{C}$ .

[0050] Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen sind stabile, fluide Systeme, die man zur Beschichtung von einer Vielzahl von Substraten verwenden kann. Danach betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zum Beschichten von Substraten. Geeignete Substrate sind beispielsweise Holz, Beton, Metall, Glas, Keramiken, Plastik, Putze, Tape-  
ten, gestrichene, grundierte oder verwitterte Untergründe. Das Aufbringen der Beschichtungsmassen auf das zu beschichtende Substrat erfolgt in einem von der Ausgestaltung der Beschichtungsmassen abhängigen Weise. Das Aufbringen kann, abhängig von Viskosität und Pigmentgehalt der Zubereitung sowie dem Substrat, mittels Rollen, Bürsten, Rakeln oder als Spray erfolgen.

[0051] Die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen hergestellten Beschichtungen zeichnen sich durch eine verbesserte Scheuerfestigkeit und hohes Pigmentbindevermögen sowie hohen Glanz aus.

[0052] Es sei darauf hingewiesen, dass die erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden Fettalkoholalkoxylate nicht in der Polymerdispersion enthalten sein müssen, sondern alternativ während der Formulierung der Beschichtungsmasse als Additiv zugegeben werden können.

[0053] Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen, die jedoch nicht als Beschränkung der Erfindung aufzufassen sind, beschrieben.

[0054] Die folgenden Abkürzungen werden verwendet:

BA = n-Butylacrylat

MMA = Methylmethacrylat

AA = Acrylsäure

UMA = Ureidomethacrylat (enthält 25% MMA)

APS = Ammoniumpersulfat

t-BHP = t-Butylhydroperoxid

NLS = Natriumlaurylsulfat

LD = Lichtdurchlässigkeit (0,1 Gew.-% bei 5 cm Küvette)

KU = Krebs-Units

ICI = Kegel-Platte-Viskosimeter

#### 1. Polymerdispersionen

[0055] Die hier verwendeten Polymerdispersionen waren reine Acrylatdispersionen mit einer MFT von etwa  $42^{\circ}\text{C}$ . Sie wurden wie folgt hergestellt:

[0056] Eine Monomer-Voremulsion wurde hergestellt, indem 195,88 g Wasser, 50 g Natriumlaurylsulfat, 50 g Lutensol AT 25 (in Form einer 15%igen Lösung in Wasser), 9 g AA, 166 g BA und 285 g MMA emulgiert wurden. Die Initiatorlösung wurde durch Lösen von 1 g APS in 19 g Wasser hergestellt. Ein gerührter Reaktor mit einer Kapazität von 2 Litern wurde mit 200 ml Wasser und 24,39 g eines Saatpolymerlatex beschickt. Dann wurde der Reaktor auf  $85^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Nach dem Erreichen dieser Temperatur wurde 1 g der Initiatorlösung in den Reaktor injiziert. Die übrige Initiatorlösung wurde anschließend kontinuierlich während 150 Minuten in den Reaktor eingeführt. Parallel dazu wurde die Hälfte der Monomer-Voremulsion kontinuierlich während 75 Minuten in den Reaktor eingeführt. Nach der Beendigung der Einführung der Emulsion wurde die andere Hälfte der Monomer-Voremulsion mit 40 g UMA (75%ige Lösung in MMA) vermischt, und die UMA enthaltende Voremulsion während 75 Minuten in den Reaktor eingeführt. Anschließend wurde die Reaktion auf  $30^{\circ}\text{C}$  abgekühlt, mit 5,8 g Ammoniak (25%ige, wässrige Lösung) versetzt und schließlich auf Raumtemperatur abgekühlt. Die sich ergebende Dispersion war praktisch koagulatfrei, hatte einen Feststoffgehalt von 49% und einen Teilchendurchmesser von 125 nm, der durch Photokorrelationsspektroskopie bestimmt wurde.

#### Initiatorlösung

1 g Ammoniumpersulfat  
19 g Wasser

#### Monomer-Emulsion I

195,88 g Wasser  
50 g Natriumlaurylsulfat-Lösung (15%ig in Wasser)  
50 g Lutensol-AT-Lösung (15%ig in Wasser)  
9 g AA  
166 g BA  
285 g MMA  
40 g UMA (enthält 25% MMA)

#### Beispiel 1

[0057] Dispersion D1, enthaltend 1 Gew.-% Lutensol AT 80.

#### Beispiel 2

[0058] Dispersion D2, enthaltend 1 Gew.-% Lutensol AT 50.

## 2. Anstrichformulierung

[0059] Die erhaltenen Mehrstufenpolymerdispersionen wurden nach der folgenden Rezeptur zu Hochglanzanstrichen formuliert.

[0060] Die folgenden Ausgangsmaterialien wurden nacheinander vermischt:

Bestandteil	Teile (g)	
Propylenglykol	29,0	
Biocid <sup>1</sup>	1,6	
Pigmentdispersionsmittel <sup>2</sup>	33,5	10
Ammoniak (28%ig)	0,8	
Koaleszenzmittel <sup>3</sup>	16,1	
Entschäumer <sup>4</sup>	4,0	
Viskositätsveränderer <sup>5</sup>	28,2	
Pigment <sup>6</sup>	239,6	15

[0061] Nach gutem Durchmischen wurden danach die folgenden Bestandteile hinzugegeben:

Dispersion (50%ig)	437,6	20
Koaleszenzhilfe <sup>7</sup>	32,9	
Entschäumer <sup>4</sup>	2,4	
Viskositätsveränderer <sup>5</sup>	16,8	
Wasser	157,5	
	1000,0	25

Pigmentvolumenkonzentration (PVC): 22,8%.

## Erläuterungen und Bezugsquellen

Biocid <sup>1</sup> : Kathon LX 1,5% (Rohm & Haas Company)	
Pigmentdispersionsmittel <sup>2</sup> : Tamol 681 (Phenolsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat) (BASF AG)	
Koaleszenzmittel <sup>3</sup> : Methylcarbitol	
Entschäumer <sup>4</sup> : Byk 022 (BYK-Chemie, USA)	35
Viskositätsverbesserer <sup>5</sup> : Acrysol RM2020 (Acrylsäure-polyethylenglykolstearylalkoholmethacrylat-Copolymer) (Rohm & Haas Company)	
Pigment <sup>6</sup> : Ti-Pure R 700 (Titandioxid) (E. I. DuPont Company)	
Koaleszenzmittel <sup>7</sup> : Texanol (2,2,4-Trimethylpentan-1,3-diol-monoisobutyrat)	40

## 3. Herstellung von Proben

[0062] Die nach dem obigen Verfahren hergestellten, frischen Anstriche wurden zunächst etwa 2 Tage unter Umgebungsbedingungen gealtert. Dann wurden sie durch ein Filter mit einer Porengröße von 125 µm filtriert, und zwar mit Hilfe eines angelegten Vakuums, um die Bildung von Luftblasen und großen Pigmentagglomeraten zu verhindern. Die filtrierten Anstrichmittel wurden dann für die weiteren Untersuchungen und die Anwendungen verwendet.

## 4. Viskosität bei hoher Scherung und Viskosität bei niedriger Scherung

[0063] Die Viskosität bei hoher Scherung der Anstriche wurde gemäß ASTM D 4287 bestimmt.

[0064] Die Viskosität bei niedriger Scherung der Anstriche wurde gemäß ASTM D 562-81 bestimmt.

## 5. Blockfestigkeit

[0065] Die Blockfestigkeit der Anstriche wurde im wesentlichen gemäß ASTM D 4946 bestimmt, und zwar unter Verwendung von versiegelten Papierträgern sowie unter Verwendung von Leneta-Blättern. Die Ofentemperatur und die aufgelegten Gewichte wurden, wie in Tabelle 1 angegeben, variiert.

[0066] Die Beurteilung erfolgte mit Hilfe der folgenden Bewertungsskala:

keine Klebrigkeit	10	60
Spuren von Klebrigkeit	9	
sehr leichte Klebrigkeit	8	
sehr leichte bis leichte Klebrigkeit	7	
leichte Klebrigkeit	6	
mittlere Klebrigkeit	5	65
hohe Klebrigkeit, kein Ausriß	4	
5-25% Ausriß	3	

25-50% Ausriß  
50-75% Ausriß  
75-100% Ausriß

2  
1  
0

5

## 6. Scheuerfestigkeit

[0067] Die Scheuerfestigkeit der Anstriche wurde gemäß ASTM D 2486 unter Verwendung einer Scheuermaschine nach Gardner und des standardisierten Scheuermediums SC-2 bestimmt. Die Anstriche wurden mit Hilfe eines Filmapplicators auf die Leneta-Scheuerplatten mit einer Naßdicke von etwa 175 µm aufgebracht. Dann wurden die Beschichtungen in einem klimatisierten Raum (50% relative Luftfeuchtigkeit und 23°C) 14 Tage getrocknet. Anschließend wurde der Scheuerversuch durchgeführt.

10

## 7. Glanzbestimmung

[0068] Der Spiegelglanz der Anstriche wurde gemäß ASTM D 523-89 bestimmt. Die Anstriche wurden mit Hilfe eines Filmapplicators auf die Leneta-Platten aus klarem Polyester mit einer Naßdicke von 75 µm aufgebracht. Anschließend wurden die Anstriche in einem klimatisierten Raum (50% relative Luftfeuchtigkeit und 23°C) etwa 3 Tage getrocknet. Dann wurde die Bestimmung des Glanzes durchgeführt.

15

[0069] Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

20

Tabelle 1

Dispersion	D1	D2
Fettalkoholethoxylat	1 % Lutensol AT 80	1 % Lutensol AT 50
Viskosität bei niedriger Scherung, KU	91	92
Viskosität bei hoher Scherung nach ICI (Poise)	2,0	1,9

25

30

35

40

45

Dispersion	D1	D2
Blockfestigkeit auf Leneta/24 h, RT, 1 kg	8	7
Glanz bei 20°	59	55
Glanz bei 60°	83	81
Scheuerzyklen pro µm des getrockneten Films	21,6	25,9

[0070] Die in der oben angegebenen Tabelle zusammengefassten Ergebnisse zeigen folgendes:

[0071] Die auf Basis APEO-freier Dispersionen formulierten Anstrichmittel besitzen vorteilhafte Scheuerfestigkeit und damit vorteilhaftes Pigmentbindevermögen bei gleichbleibendem Glanz. Andere wichtige Eigenschaften der Anstrichmittel, beispielsweise die Viskositäten bei niedrigen und hohen Schergeschwindigkeiten sowie die Blockfestigkeit der Anstriche, werden nicht beeinträchtigt.

50

## Patentansprüche

55

60

65

1. Wässrige Beschichtungsmasse, umfassend mindestens ein in der wässrigen Phase dispergiertes Polymer aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer und mindestens ein Alkoxyat eines geradkettigen oder verzweigten, aliphatischen Alkohols, dessen Alkoxyalkette aus 5 bis 100 Alkylenoxid-Einheiten aufgebaut ist.
2. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1, wobei die Alkoxyalkette weniger als 60 Alkylenoxid-Einheiten aufweist.
3. Beschichtungsmasse nach Anspruch 2, wobei die Alkoxyalkette 10 bis 55, insbesondere 30 bis 50 Alkylenoxid-Einheiten aufweist.
4. Beschichtungsmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Alkoxyalkette aus Ethylenoxid, Propylenoxid, und/oder Ethylenoxid/Propylenoxid aufgebaut ist.
5. Beschichtungsmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Alkoholalkoxyat von einem linearen oder verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Alkohol abgeleitet ist.
6. Beschichtungsmasse nach Anspruch 5, wobei das Alkoholalkoxyat von einem linearen oder verzweigten C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohol abgeleitet ist.



7. Beschichtungsmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die 0,1 bis 6 Gew.-% des Alkoholalkoxylats enthält, bezogen auf den Polymerfeststoffgehalt.
8. Beschichtungsmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die im Wesentlichen frei von Alkylphenoethoxylaten ist.
9. Verwendung von Alkoholalkoxylaten, wie in einem der Ansprüche 1 bis 6 definiert, zur Verbesserung der Scheuerfestigkeit und des Glanzes von Beschichtungen auf Basis eines Polymers aus ethylenisch ungesättigten Verbindungen.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**